

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—147364

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 M 4/12

// B 22 F 1/00

H 01 M 4/42

識別記号

庁内整理番号

6821—5H

6735—4K

2117—5H

⑬ 公開 昭和56年(1981)11月16日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 汞化亜鉛粉末の製造法

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑮ 特 願 昭55—50589

⑯ 出 願 人 松下電器産業株式会社

⑰ 出 願 昭55(1980)4月16日

門真市大字門真1006番地

⑱ 発 明 者 大尾文夫

⑲ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外 1 名

1

明 細 書

1、発明の名称

汞化亜鉛粉末の製造法

2、特許請求の範囲

(1) 界面活性剤を添加した温水中で亜鉛粉末に振動を与えて攪拌しながら金属水銀を加えて亜鉛粉末を汞化させることを特徴とした汞化亜鉛粉末の製造法。

(2) 前記界面活性剤の温水に対する添加量が重量比で0.5～7%である特許請求の範囲第1項に記載の汞化亜鉛粉末の製造法。

(3) 前記界面活性剤がノニオン系界面活性剤である特許請求の範囲第1項に記載の汞化亜鉛粉末の製造法。

(4) 前記界面活性剤が、脂肪酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ソルビタン脂肪酸エステル、及びポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルからなる群より選択したいずれかである特許請求の範囲第3項に記載の汞化亜鉛粉末

2

の製造法。

(5) 前記温水の温度が80℃以下である特許請求の範囲第1項に記載の汞化亜鉛粉末の製造法。

3、発明の詳細な説明

本発明は、汞化亜鉛粉末の製造法に関するものである。

従来よりアルカリ電池に使用される亜鉛電極はアルカリ電解液による亜鉛の溶解腐食があり、これを防ぐ目的で亜鉛の水素過電圧を高めるべく水銀によって3～10%重量%程度汞化させて用いるのが常である。この亜鉛の汞化法としてはこれまで酸あるいはアルカリ水溶液中で亜鉛粉末を攪拌しながら金属水銀を滴下して汞化させる方法が採られていた。しかしこの場合にあっては、亜鉛粉末が酸あるいはアルカリに接するため、ある程度亜鉛が溶解してしまい材料ロスが発生していた。これは亜鉛粉末を汞化させるに際し、亜鉛表面に形成されている非汞化性（水銀に対する溶解度の小さい）の酸化亜鉛皮膜を酸あるいはアルカリで溶解除去させることを意図していたからである。

本発明者は、このような欠点を解決すべく鋭意検討を行なったところ、亜鉛表面の酸化皮膜を除去するために界面活性剤とくにノニオン系の界面活性剤を添加した温水中で、亜鉛粉末に振動、好ましくは超音波振動を付与して攪拌させながら、金属水銀を滴下することにより亜鉛粉末を永化させると良好な永化亜鉛粉末が得られることを見出したものである。以下、本発明の一実施例に付き図とともに説明する。第1図は本発明の製造法によって得た永化亜鉛を備えた二酸化マンガ－亜鉛アルカリボタン型電池で、1は陽極端子を兼ねる陽極缶で、その内底部には陽極活物質2である二酸化マンガ－とアセチレンブラックの混合粉末を加圧成型している。その上面にはアルカリ電解液を保持したセパレータ3を配しており、このセパレータは微孔性合成樹脂フィルムから構成されている。4は本発明による方法で得た永化亜鉛粉末からなる陰極活物質である。5は永化亜鉛粉末4を収納して、陰極端子を兼ねる陰極缶である。6は陰極缶5と陽極缶1とによって挟持された弾

KHzでこれらに振動を付与せしめ、金属水銀を0.9Kg滴下し永化させる。この場合の永化率は9%である。なおこの際にノニオン系界面活性剤を用いる理由としては、カチオン系、アニオン系、あるいは両性系の界面活性剤の場合、イオン電導による起電機構を有する電池への適用は起電反応に妨害イオンの形で作用するため好ましくない。またこの例では液温を40℃としているが、これに限定されるものではなく、80℃以下であれば問題はない。すなわち80℃以上の場合は界面活性剤の変質をきたすため、その効果を發揮し得ないものである。また、ノニオン界面活性剤の添加量を3重量%としたが、これは温水の0.5~7重量%の範囲中であれば良い。0.5重量%以下では作用効果が十分になく、7重量%以上になると消泡に時間がかかり、水洗工程を必要とするため製造コストが割高傾向となって好ましくない。また実施例に示した脂肪酸モノグリセリドの外、ノニオン界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルアミン系、ポリオキシエチレンアルキルエス

性絶縁体で内蔵電解液の漏液防止及び両極間の絶縁を図っている。

次に本発明による亜鉛粉末の永化法について述べる。第2図は本発明の実施に用いた装置の略図で、図中7は超音波振動浴、8は外部電源からの給電によって超音波周波数領域で共振する超音波共振器、9は共振器8での電気的な超音波エネルギーを機械的な振動エネルギーに変換する変換器、10は変換器9からの動力によって振動し、超音波振動浴7に配置した振動板11、および温水、亜鉛粉末ならびにあとから滴下する金属水銀に超音波振動を加える振動子である。12は前述のものを攪拌するための攪拌棒である。次に具体的な処方を示す。

亜鉛粉末としては42~200メッシュ(粒径74 $\mu$ ~350 $\mu$ )で、その見掛け上のかさ密度が2.9~3.6g/ccのものを10Kg、ノニオン系界面活性剤である脂肪酸モノグリセリドを重量組成で3%溶解した蒸留水(液温40℃)15ℓを、振動浴7に投入し、攪拌状態下で、約10分周波数80

ル系、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル系が同様に有効である。また振動周波数、ならびに振動時間は、亜鉛の処理量、亜鉛の形態に応じて適宜変化させることができる。

次に本発明により得られた永化亜鉛粉末Aと、従来の方法すなわちアルカリ液中で永化させたものBとについてそのガス発生量を調査した。調査方法としては各試料8gをアルカリ電解液に入れ45℃の高温雰囲気中で保存して溶解腐食によるガス発生量を測定した。また合わせてIEC品番LR44(直径11.6mm/m、高さ5.4mm/m)の二酸化マンガ－亜鉛アルカリ電池を構成し、これを45℃の雰囲気中に6ヶ月保存し、負荷抵抗750 $\Omega$ で連続放電した時の容量劣化率(製造直後の容量を100%とした時)、ならびに永化亜鉛粉末の製造コスト(従来品を100%とした時)の比較も示す。

(以下余白)

分 類	ガス発生量	容量劣化率 (サンプル各々 10個の平均)	製造コスト
A	0.15CC	23%	65%
B	0.13CC	26%	100%

以上より明らかな如く、本発明によるものは超音波等の振動を用いることにより、亜鉛粒子表面に振動を伝動させ、粒子個々を振動させることで界面活性剤特有の強力な洗浄力、浸透力、分散力等をより強力に作用させて亜鉛表面の酸化皮膜を除去し、亜鉛表面を活性化させて極めて容易にしかも均一な汞化作業が行なえるものである。

また、従来のような酸あるいはアルカリ中での汞化に比べて亜鉛の溶解損失、ならびに酸あるいはアルカリを用いたあとの中和や洗浄処理等の必要がなく、非常に安価に汞化亜鉛粉末を製造することが出来るものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

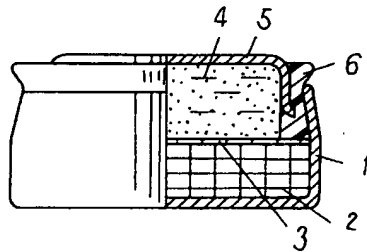
第1図は本発明による汞化亜鉛を用いて構成した二酸化マンガン-亜鉛アルカリボタン型電池の

半截側面図、第2図は本発明の実施例で用いた汞化装置の略図である。

1 .....陽極缶、2 .....陽極合剤、4 .....汞化亜鉛、5 .....陰極缶、7 .....振動浴、8 .....超音波発振器、9 .....変換器、10 .....振動子、11 .....振動板。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図

